

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3827318 A1

⑯ Int. Cl. 4:

C 04 B 37/00

C 04 B 37/04

C 23 C 30/00

C 03 C 27/02

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

18.08.87 GB 19498/87

⑯ Anmelder:

Ferranti International Signal plc, Gatley, Cheadle,
Cheshire, GB

⑯ Vertreter:

Berndt, T., Dipl.-Chem. Dr.; Leyh, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Hering, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑯ Erfinder:

Hepburn, William Dunn, Schottland/Scotland, GB

⑯ Dichtung zwischen keramischen Gegenständen oder zwischen keramischen und metallischen Gegenständen

Die Erfindung betrifft eine Dichtung oder ein Verbundmaterial zum Verbinden von zwei keramischen Gegenständen oder eines keramischen Gegenstandes mit einem metallischen Gegenstand, und sie besteht aus einem Dichtelement, bestehend aus einem Aluminiumkörper und einem auf ihm niedergeschlagenen Film aus Zink oder Zinn, wobei der unvermeidliche Aluminium-Oxidfilm entfernt wird und danach eine Schicht aus Silber und/oder Gold oder einer geeigneten Legierung, die Silber oder Gold enthält, aufgebracht wird. Das Dichtelement wird zwischen den Gegenständen angeordnet und die Baugruppe in einer inerten Atmosphäre oder in hohem Vakuum erhitzt, um das Verbund-Dichtelement zu schmelzen, womit vermieden wird, einen Druck während des Verbindungsvorganges aufzubringen. Ein etwaiger Oxidfilm auf dem Silber zerfällt leicht bei einer Temperatur von höchstens 250°C. Auf Gold bildet sich kein Oxidfilm. Der Zinkfilm oder der Zinnfilm und die Beschichtung werden in dem schmelzflüssigen Aluminium absorbiert, das sich während des Verbindungsvorganges bildet. Danach wird die verbundene Baugruppe bei einer Temperatur von bis zu 600°C entgast. Der keramische Körper kann eine Glaskeramik sein oder Quarzglas und der metallische Körper kann aus einer geeigneten Nickel-Eisen-Legierung bestehen.

Schöndorffagentum

DE 3827318 A1

DE 3827318 A1

1
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Dichtung oder Verbindung zwischen zwei keramischen Gegenständen oder zwischen einem keramischen Gegenstand und einem metallischen Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verbund-Dicht-Element aus einem Körper gebildet wird, der Aluminium wenigstens als Hauptbestandteil enthält und der mit einem Oberflächenfilm aus Zink oder Zinn versehen wird, wobei der unvermeidliche Aluminiumoxidfilm entfernt wird, worauf der Körper mit Silber oder Gold beschichtet wird oder einer geeigneten Legierung, die Silber oder Gold enthält, um das Verbund-Dichtelement zu vollenden, worauf das letztere zwischen den zu verbindenden Gegenständen angeordnet wird und die gesamte Baugruppe erhitzt wird, um das Verbund-Dichtelement zu schmelzen, entweder in einer inerten Atmosphäre oder in einem hohen Vakuum, worauf diese Baugruppe abgekühlt wird und hierdurch die gewünschte Dichtung erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Gegenstand aus Glas-keramik oder Quarzglas besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Gegenstand aus einer Nickel-Eisen-Legierung besteht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die miteinander verbundene Baugruppe entgast wird durch Erwärmen auf eine Temperatur von etwa 600°C.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Dichtung oder Verbundmasse zwischen zwei keramischen Gegenständen, oder zwischen einem keramischen und einem metallischen Gegenstand.

Diese Gegenstände können beispielsweise aus Glas-keramik, Quarzglas oder einer Nickel-Eisen-Legierung bestehen.

Es ist erwünscht, daß solche Dichtungen bei möglichst hohen Temperaturen gebildet werden, so daß das nachfolgende Entgasen aus dem Dichtungsbereich so effizient wie möglich durchgeführt werden kann, bei einer Temperatur nahe der hohen Temperatur beim Einbau der Dichtung oder Verbundmasse. Je höher diese Temperatur ist umso stärker kann die Reaktion zwischen dem Dichtungsmaterial oder Verbundmaterial einerseits und den zu verbindenden Gegenständen andererseits sein, und umso höher ist dann die erreichte Bindestigkeit. Idealerweise sollte das Versiegeln bzw. Anfestigung des Dicht- oder Verbundmaterials bei der bringen des Dicht- oder Verbundmaterials bei der höchstmöglichen Temperatur erfolgen, welche die zu verbindenden Gegenstände oder Materialien aushalten können, was erwünschterweise eine Temperatur ist, die wenigstens gleich derjenigen des Schmelzpunktes des Dichtmaterials oder Verbundmaterials ist.

Um eine gute Verbindung herzustellen, ist es ferner erforderlich, daß das Dichtmaterial im wesentlichen chemisch rein ist und insbesondere im wesentlichen oxidfreie Flächen hat, die in Kontakt mit den zu verbindenden Gegenständen kommen. Die Herstellung solcher Flächen an dem Dichtmaterial ist schwierig, weil unvermeidlich ein Oxidfilm vorhanden ist. Ein leicht entferbarer Oxidfilm kann entfernt werden, indem das Material über dem Dichtbereich zum Fließen gebracht

wird. Bei einem weichen Metall-Dichtmaterial, wie z.B. Indium, kann ein solches Fließen bewirkt werden, indem ein Druck auf das Material bei Umgebungstemperaturen ausgeübt wird. Indium hat jedoch einen niedrigen Schmelzpunkt. Die Beseitigung von Oxidfilmen, die schwieriger zu entfernen sind, erfordert gewöhnlich das Aufbringen eines Druckes auf das Dichtmaterial bei höheren Temperaturen und in einer inerten Atmosphäre oder im Hochvakuum. Hierzu sind komplexe Vorrichtungen und komplexe Verfahren erforderlich und angewendet worden, um eine gute Bindung zu erhalten, wenn schwierig zu entfernende Oxidfilme an dem Dicht- oder Verbundmaterial vorhanden sind.

Es ist bekannt, Aluminium als Dichtmaterial oder Verbundmaterial zu verwenden. Aluminium hat jedoch einen unvermeidlichen Oxidfilm, der schwierig zu entfernen ist. Die erforderliche Bindung wird daher nur erreicht, indem ein Druck auf das Aluminium ausgeübt wird, während dieses eine Temperatur nahe bei seinem Schmelzpunkt von 660°C hat und in einer inerten Atmosphäre oder im Hochvakuum.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zu grunde, eine Bindung zwischen zwei keramischen Gegenständen oder zwischen einem keramischen Gegenstand und einem metallischen Gegenstand zu schaffen unter Verwendung eines Bindematerials oder Dichtmaterials, das Aluminium wenigstens als Hauptbestandteil enthält, wobei die Anwendung eines Druckes auf das Dichtmaterial vermieden werden soll.

Erfundungsgemäß wird hierzu vorgeschlagen, ein Verbund-Dichtelement zu bilden aus einem Körper, der Aluminium wenigstens als Hauptbestandteil enthält und der mit einem Oberflächenfilm aus Zink oder Zinn versehen ist, wobei der Oberflächen-Aluminium-Oxidfilm entfernt wird, worauf der Körper mit Silber und/oder Gold oder einer geeigneten Legierung, die Silber oder Gold enthält, überzogen wird, worauf das Dichtelement zwischen den beiden zu verbindenden Gegenständen angeordnet und das Ganze erwärmt wird, um das Verbund-Dichtelement zu schmelzen, entweder in einer inerten Atmosphäre oder in einem hohen Vakuum, worauf das Ganze anschließend gekühlt und damit die erforderliche Dichtung oder Verbindung erhalten wird.

Die Ausübung eines Druckes während des Bindevorganges ist vorzugsweise nicht vorgesehen.

Das Verbundelement kann Aluminium oder eine Aluminium-Legierung enthalten, es ist jedoch erwünscht, daß das Verbundelement während des Bindevorganges schmilzt und das Aluminium in Kontakt mit den Oberflächen der zu verbindenden Gegenstände tritt, so daß das Aluminium mit den Oberflächen der zu verbindenden Gegenstände reagieren kann und eine gute Verbindung geschaffen wird.

Auf den freien Oberflächen des Silbers bildet sich vor der Verbindung mit den anderen Materialien unvermeidlich ein Oxidfilm. Dieser Oxidfilm zerfällt jedoch schnell bei einer Temperatur von höchstens 250°C und der hierbei entstehende Sauerstoff wird leicht während des Bindevorgangs durch den Verbindungsbereich hindurch abgeführt. Am Gold entsteht dagegen kein Oxidfilm. Der Zinkfilm oder der Zinnfilm sowie die Beschichtung mit Silber und/oder Gold oder einer entsprechenden Legierung, die Silber oder Gold enthält, des Verbund-Dichtelementes, werden leicht in dem geschmolzenen Aluminium oder der Aluminium-Legierung absorbiert, die sich während des Bindevorganges bildet, sie verhindern jedoch nicht, daß Aluminium in Kontakt mit den Oberflächen der zu verbindenden Gegenstände ge-

langt. Es ist erwünscht, daß der Zinkfilm oder Zinnfilm und die Beschichtung so dünn sind, wie sie in der Praxis erreichbar sind, und es sollte gewährleistet sein, daß das Aluminium unter normal zu erwartenden Lagerbedingungen nicht freiliegt (exposed), ehe das Dichtungselement verwendet wird.

Da das letztere während des Bindevorganges schmilzt, wird durch den Fluß des Dichtmaterials über die Oberflächen der Gegenstände in dem Bindungsbereich sichergestellt, daß kein Oxidfilm in dem Verbindungsbereich vorhanden ist.

Auf diese Weise wird eine sehr gute Bindung erzielt und die so gebildete Anordnung kann dann nachfolgend entgast werden durch Brennen oder Erwärmen im Vakuum auf eine Temperatur bis etwa 600°C über mehrere Stunden.

Die miteinander zu verbindenden Gegenstände sollen dabei eine Temperatur in Höhe des Schmelzpunktes des Verbundelementes aushalten, d.h. etwa 660°C. Das Zink oder Zinn wird auf den Grundkörper aufgebracht und gleichzeitig wird der Aluminiumoxidfilm entfernt durch Eintauchen des Grundkörpers in eine entsprechende Lösung. Ein solcher Verbindungsprozeß ist einfach und benötigt keine komplexen Apparate.

In der so erhaltenen Anordnung soll die Dicke der Dichtung oder des Verbundmaterials zwischen den zu verbindenden Gegenständen ausreichend sein, um normal auftretende unterschiedliche Wärmedehnungen zwischen den Gegenständen und zwischen diesen und der Dichtung oder dem Verbundmaterial aufzunehmen, insbesondere solche unterschiedliche Wärmedehnungen, die während des Verbindungsverfahrens auftreten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiterhin erläutert.

Beispiel 1

Ein Gegenstand aus einer Glaskeramik mit einem niedrigen linearen Dehnungskoeffizienten von $0,03 \times 10^{-6}$ je Grad Kelvin bei 20°C wird mit einem anderen Gegenstand aus Glaskeramik verbunden mit einer Verbund-Dichtung dazwischen. Das Dichtungselement besteht aus einem ringförmigen Draht, der zwischen den Gegenständen in einem Bereich angeordnet wird, in welchem die Gegenstände miteinander verbunden werden sollen. Das Dichtelement oder Verbundelement hat einen Körper in Form eines Drahtes aus Aluminium mit einem Durchmesser von etwa 1 mm. Der Aluminiumdraht ist bzw. wird entfettet. Der Oberflächenfilm aus Aluminiumoxid wird entfernt und gleichzeitig damit wird ein Film aus Zink mit einer Dicke von etwa 1 Mikron auf den Aluminiumdraht aufgebracht, durch Eintauchen des Drahtes in eine Natrium-Zinkat-Lösung. Danach wird der Draht elektroplattiert mit Silber, wobei die so erzeugte Silberschicht eine Dicke von etwa 2,5 Mikron hat, womit die Herstellung des gewünschten Verbund-Dichtelementes fertig ist. Die Elektroplattierung zur Ablagerung des Silbers wird ausgeführt, ehe sich ein Oxidfilm auf dem Zink bildet.

Die Baugruppe aus den zwei Glaskeramik-Gegenständen mit dem Dichtelement dazwischen wird in einen Vakuumofen gebracht, mit einer Atmosphäre mit einem Druck von weniger als 1×10^{-2} Newton je Quadratmeter. Der Ofen wird erwärmt auf eine Temperatur von etwa 660°C, gerade über dem Schmelzpunkt des Dichtelementes, etwa 15 Minuten lang und er kann dann auf 200°C abkühlen, ehe er mit Gas auf 100°C gekühlt wird, worauf er dann von 100°C auf Raumtemperatur schnell

abgekühlt wird.

Während des Erwärmungsprozesses wird ein etwaiger Oxidfilm auf der Silberschicht des Elementes bei einer Temperatur von nicht mehr als 250°C zerlegt bzw. 5 er zerfällt und der entstehende Sauerstoff kann problemlos aus dem Verbindungsbereich austreten bzw. abgeführt werden. Das Zink und das Silber werden in dem schmelzflüssigen Aluminium absorbiert, verhindern aber nicht, daß das Aluminium in Kontakt mit den 10 Oberflächen der zu verbindenden Gegenstände tritt. Das schmelzflüssige Aluminium reagiert mit den Oberflächen der Gaskeramik-Gegenstände, wodurch eine sehr gute Verbindung zwischen diesen entsteht, wenn die ganze Gruppe abgekühlt ist.

15 Die Baugruppe oder Anordnung wird dann entgast durch Erwärmen auf eine Temperatur von etwa 600°C im Vakuum.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, außer daß einer der Glaskeramik-Körper ersetzt wird durch einen Körper aus einer Nickel-Eisen-Legierung, bestehend aus etwa 36 Gew.-% Nickel und etwa 64 Gew.-% Eisen und unvermeidlichen Verunreinigungen. Die Verbindungsflächen des Nickel-Eisen-Körpers sind mit Silber beschichtet. Die Legierung hat einen niedrigen linearen Wärmedehnungskoeffizienten von weniger als 1×10^{-6} je Grad Kelvin bei 20°C. Schmelzflüssiges Aluminium benetzt die Oberfläche des Gegenstandes aus der Nickel-Eisen-Legierung. Man erhält eine gute Dichtung und Verbindung zwischen den beiden Gegenständen.

Einer oder beide der Gegenstände oder Körper können aus Quarzglas sein, das einen linearen Wärmedehnungskoeffizienten von $0,4 \times 10^{-6}$ je Grad Kelvin bei 20°C hat.

Anstatt ein Hochvakuum zu verwenden, kann der Verbindungsprozeß auch in einer inerten Atmosphäre ausgeführt werden.

40 Der Körper des Verbund-Dichtelementes kann aus einer Aluminium-Legierung anstatt aus Aluminium bestehen. Eine geeignete Legierung kann beispielsweise 95 Gew.-% Aluminium und 5 Gew.-% Silicium enthalten.

45 Nach dem Entfetten kann der Körper mit einem Zinnfilm anstatt mit einem Zinkfilm beschichtet werden. Der Film aus Aluminiumoxid wird entfernt und gleichzeitig wird ein Film aus Zinn auf dem Aluminiumdraht aufgebracht durch Eintauchen des Drahtes in eine Natrium-Stannat-Lösung. Danach wird der Draht mit Silber elektroplattiert. Zinn ist gewöhnlich mit einem Oxidfilm überzogen und dies kann vermieden werden, indem die Silberschicht auf die frisch aufgebrachte Zinnschicht aufgebracht wird. Die Silberbeschichtung kann auch in 50 jeder anderen geeigneten Weise, anstatt Elektroplattieren, ausgeführt werden.

55 Die Silberbeschichtung, die in den vorstehenden Methoden verwendet wurde, kann ersetzt werden durch eine Goldschicht, die nicht leicht oxidiert oder durch eine Schicht aus einer Silber-Gold-Legierung oder einer geeigneten Legierung aus Silber oder Gold.

- Leerseite -